

とから成っており、かつ熱分解ガスクロマトグラ

フィーによる分析で、①2-メチルフェニール、
②2,6-ジメチルフェニール、③2,4,6-ジメチルフェ
ニール、④2,4,6-トリメチルフェニール、および
⑤トリアルシルシオアレートおよび/またはト
リアリルシオアレートが熱分解生成物として生成
し、かつこれら①~⑤のピーク面積比が次の不等
式を満たし、

$$(5) \quad 0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times 100 \leq 40$$

(ここで、(1)、(2)、(3)、(4) および
(5) はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④およ
び⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピー
ク面積を表わす。)

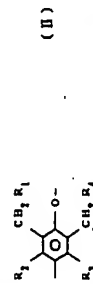
かつ該硬化性ポリフエニレンエーテル樹脂組成物を基
12時間処理することによって得られるクロロホル
ム抽出性ポリフエニレンエーテル樹脂組成物の量
が該硬化性ポリフエニレンエーテル樹脂組成物を基

もよい。)

で表わされる単位を含むポリフエニレンエーテル
樹脂であり、mが1のときQ'は水素原子を表わし、
mが2のときQ'は二分子中に2個のフェニール
性水素基を持ち、フェニール性水素基のオルト位
およびパラ位に重合不活性な置換基を有する2置
換性フェニール化合物の残基Qおよび/または、
アルキル基および/またはプロパルギル基で置換さ
れたQを表わし、Q'と結合した2つのポリフェ
ニレンエーテル単位は同じでも異なってもよい。
5) 硬化性ポリフエニレンエーテル樹脂のアリル基
および/またはプロパルギル基の平均置換率が
0.5モル%以上50モル%以下である請求項4記載
の硬化性複合材料。

6) 硬化性ポリフエニレンエーテル樹脂組成物と基
材とから成る硬化複合材料であって、該硬化ポリ
フエニレンエーテル樹脂組成物がクロロホルム
抽出性ポリフエニレンエーテル樹脂とクロロ
ホルム抽出性ポリフエニレンエーテル樹脂組成物

準として0.01重量%以上5重量%以下であり、か
つ該クロロホルム抽出性ポリフエニレンエーテル
樹脂組成物が次の一般式(II)で表わされる単位
および、トリアルシルシオアレートおよび/ま
たはトリアルシルシオアレートを含むことを特徴と
する硬化複合材料。



(ここで、R₁、R₂、R₃ およびR₄ は各々独
立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基で
あり、R₁ ~ R₄ の少なくとも1つは水素以外で
あり、かつR₁ ~ R₄ は同一でも異なっても
よい。)

7) 硬化性ポリフエニレンエーテル樹脂組成物と基
材とが重合された硬化複合材料と金属箔とから成
る膜体であって、該硬化ポリフエニレンエー
樹脂組成物がクロロホルム抽出性ポリフエニ
レンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェ

さらに本発明は、該硬化性ポリフエニレンエー
樹脂組成物と基材とから成る硬化複合材料、
及び該硬化複合材料を硬化して得られる硬化複
合材料、並びに該硬化複合材料と金属箔とから成
る膜体に関する。
(従来の技術)

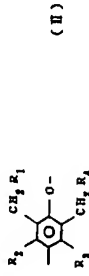
近年、漁船用、民生用、産業用等の電子機器の
分野における実装方法の小形化、高密度化への指
向は著しいものがあり、それに伴って材料の面で
もより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性が要
求されつつある。例えばプリント配線基板として
は、従来からフェニール樹脂やエポキシ樹脂など
の熱硬化性樹脂を基材とした銅張り積層板が用い
られてきた。これらは各種の性能をバランスよく
有するものの、電気特性、特に高周波領域での誘
電特性が低いという欠点を持っている。この問題
を解決する新しい材料としてポリフエニレンエー
テルが近年注目をおび銅張り積層板への応用が試
みられている。

ポリフエニレンエーテルは機械的特性と電気的

として、2-アリル-6-メチルフェニールまた
は2,6-ジアリルフェニールの重合体をJournal of
Polymer Science 誌、第49巻、267頁(1981)に開
示している。しかしながら、これらの単量重合で
は低分子量体のみしか得られず、しかも得られた
ポリマーを空気中に放置すると、2、3週間で硬
化して使用不能となる。

米国特許第3281393号および同3422082号には、
2,6-ジメチルフェニールと2-アリル-6-メチ
ルフェニールまたは2,6-ジアリルフェニールとの
共重合体が開示されている。この共重合体は、分
子量は高いものの溶融温度が硬化温度よりも高い
ため無成形を行うことは不可能である。かかる成
形性の改良方法として米国特許第3422082号にお
いては多量の可塑剤の使用が試みられているが、
これはポリフエニレンエーテルの優れた誘電特性
(低誘電率、低誘電正接)を阻害だけでなく、耐
熱性、耐薬品性の低下にもつながる。またこの硬
化体の引張り強度は、実施例7に示されるように
23kg/cm²と極めて低い値であり、実用に耐えら

で0.01重量%以上5重量%以下であり、かつ該ク
ロロホルム抽出性ポリフエニレンエーテル樹脂組
成物が次の一般式(II)で表わされる単位および、
トリアルシルシオアレートおよび/またはトリ
アリルシオアレートを含むことを特徴とする膜
体。



(ここで、R₁、R₂、R₃ およびR₄ は各々独
立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基で
あり、R₁ ~ R₄ の少なくとも1つは水素以外で
あり、かつR₁ ~ R₄ は同一でも異なっても
よい。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、硬化性ポリフエニレンエーテル樹脂
組成物、および該樹脂組成物を硬化して得られる
硬化ポリフエニレンエーテル樹脂組成物に関する。

特性に優れたエンジンニアリングプラスチックであ
り、耐熱性も比較的高い。しかしながらプリント
基板材料として利用しようとした場合、極めて
高いハング耐熱性が要求されるため、ポリフェニ
レンエーテル本来の耐熱性では決して十分とは言
えない。即ち、ポリフエニレンエーテルは200℃
以上の高温に曝されると変形を起こし、機械的強
度の著しい低下や、樹脂表面に回帰用として形成
された銅箔の剥離を引き起こす。またポリフェニ
レンエーテルは、酸、アルカリ、熱水に対しては
強い低抗性を有するものの芳香族炭化水素化合物
やハロゲン置換炭化水素化合物に対する低抗性が
極めて低く、これらの溶媒に溶解する。

ポリフエニレンエーテルの耐熱性と耐薬品性を
改善する方法の一つとして、ポリフエニレンエー
テルの鎖中に強極性の官能基を導入しさらに硬化
させて硬化ポリフエニレンエーテルとして利用す
る方法が提案されているが、今のところ満足すべ
き解決法は得られていない。

Kurlanらは、硬化性のポリフエニレンエーテル

する硬化複合材料を提供する。

最後に本発明の第5は、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とが重合された硬化複合材料と金属材料とから成る樹脂体であって、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物がクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成っており、かつ熱分解ガスクロマトグラフ法による分析で①2-メチルフェニール、②2,6-ジメチルフェニール、③2,4-ジメチルフェニール、および④2,4,6-トリメチルフェニール、および⑤トリアリルイソシアシアレートおよび/またはトリアリルシアレートが熱分解生成物として生成し、かつこれら①~⑤のピーク面積比が次の不等式を満たし、

$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times 100 \leq 40$$

(ここで (1)、(2)、(3)、(4) および

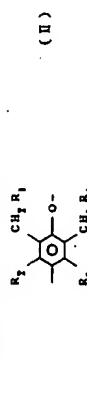
レンエーテルであって、次式で定義されるアリル基および/またはプロパルギル基の平均置換率が0.1モル%以上100モル%以下のものを指す。

$$\frac{\text{平均置換率}}{\text{アリル基および/またはプロパルギル基の全モル数}} \times 100 (\%)$$

フェニル基の全モル数

$$Q' - (J' - H)$$

一般式 (1) において、m は1または2の置換率を示す。また J' は、一般式



で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル樹脂を示し、ここで R1 ~ R4 は各々独立に水素原子、アリル基、またはプロパルギル基であり、R1 ~ R4 の少なくとも一つは水素以外であり、かつ R1 ~ R4 は同一であっても異なってもよい。Q' は、m が1のとき水素原子を、

(5) はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を改む。

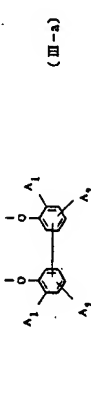
かつ該樹脂体とクロホルムにより23℃で12時間処理することによって得られるクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基準として0.01重量%以上5重量%以下であり、かつ該クロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が前記一般式 (II) で表わされる単位および、トリアリルイソシアレートおよび/またはトリアリルシアレートを含むことを特徴とする樹脂体を提供する。

以上の5つの発明について以下に詳しく説明する。

本発明の第1である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の (a) 成分として用いられる硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂とは、下記一般式 (1) から実質的に構成されるアリル基および/またはプロパルギル基で置換されたポリフェニ

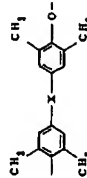
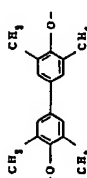
m が2のときは分子中に2個のフェニル性水素原子を持ち、フェニル性水素基のオルト位およびパラ位に置換不活性な置換基を有する2官能性フェニル化合物の試薬 Q および/または、アリル基および/またはプロパルギル基で置換された Q を改む。また m が2のとき、Q' と結合した2つのポリフェニレンエーテル単位は同じでも異なってもよい。

Q で表わされる2官能性フェニル化合物の代表的な例としては、次の2種の一般式で表わされる化合物群が挙げられる。

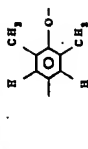


(式中、A1、A2 は同一または異なる炭素数1~4の直鎖状アルキル基を改むし、X は脂肪族炭化水素基および/または置換誘導体、芳香族炭化水素基および/または置換誘導体、アラール基および/または置換誘導体、酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を改む A2 と直接結合した2つのフェニル基、A2 と X の結合位置はすべてフェニル性水素基のオルト位およびパラ位を示す。)

具体例として、



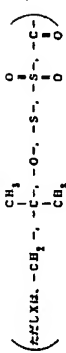
Q - (J - H) 式
(式中、m は1または2の置換率であり、J は次の一般式で表わされる単位から成るポリフェニレンエーテル単位であり、



m が1のとき Q は水素原子を改むし、m が2のとき Q は前記一般式 (III-a)、(III-b) の2官能性フェニル化合物の試薬を改む。

で表わされるポリフェニレンエーテルを有機金属でメタル化する工程および、アリルハライドおよび/またはプロパルギルハライドで置換反応する工程より成る方法を挙げることができる。また、第2の製造方法として、一般式

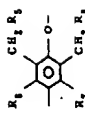
Q' - (J' - H) 式
(式中、m は1または2の置換率であり、J' は一般式



等が挙げられる。

一般式 (I) の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の具体例としては、ポリ (2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル) をアリル基および/またはプロパルギル基で置換反応して得られる樹脂、あるいは上記の2官能性フェニル化合物 Q - (H) の共存下に2,6-ジメチルフェニールを重合して得られた2官能性ポリフェニレンエーテルをさらにアリル基および/またはプロパルギル基で置換反応して得られる樹脂を挙げることができる。

一般式 (I) の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂を製造する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば特開昭82-224146号、同82-224147号に開示された方法を挙げることができ、すなわち、第1の方法として、一般式



(ここで、R5、R6、R7 および R8 は各々独立に水素原子またはアリル基であり、R5 ~ R8 の少なくとも1つはアリル基であり、かつ R5 ~ R8 は同一でも異なってもよい。)

で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル樹脂であり、m が1のとき Q' は水素原子を改むし、m が2のとき Q' は前記一般式 (III-a)、(III-b) の2官能性フェニル化合物の試薬および/または、アリル基で置換された Q を改む。)

から實質的に構成されるアリル基置換ポリフェニレンエーテルのアリル基の二重結合にハロゲンが付加させる工程および金属アミドで酸ハロゲン化水素させる工程より成る方法を挙げることができる。

一般式 (I) の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の分子量については特に制限されず、低分子

レンエーテル樹脂組成物中のトリアリルシソシアレートおよび/またはトリアリルシソシアレート占める割合が大きくなると、それに対応して①～④の生成量に対する⑤の生成量が増大する。先の不等式で計算される値が0.05未満の場合には、トリアリルシソシアレートおよび/またはトリアリルシソシアレート⑤の量が不足し、耐薬品性の改善が不十分となると好ましくない。逆に不等式の値が0.05を超えると、導電特性が低下したり脆い材料となるので好ましくない。

この熱分解ガスクロマトグラフィーに用いられる熱分解の方法は、本発明の実施する上で特に限定されるものではなく、加熱フィラメント法、加熱法、高周波誘導加熱法、レーザー加熱法等あらゆる方法が利用できる。特に高周波誘導加熱法(キュービーポイントバイロライザー)は非常に迅速な加熱が可能であり、かつ得られる温度が正確で再現性があるため本分析に最適である。

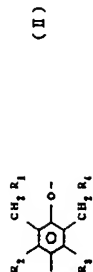
熱分解条件は、特に限定するものではないが、例えば不活性ガス雰囲気下、500℃で4秒間加熱

利用することも可能である。また定性を目的としてフーリエ変換型IR (FT-IR) を検出器代りに用いることもできる。

本発明の硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を溶解させる試料の形状としては、再現性を良くする目的で微粉末化することが好ましい。ガスクロマトグラフの分離カラムとしては、上述の5つないし6つの熱分解生成物が完全に分解できればよく、特に限定されるものではないが、メチルシリコーン系の非極性カラムないしはこれと同程度の非極性を有するカラムが最も良好に使用できる。カラムの形状としては充填カラムであってもキャピラリーカラムであっても良く、特に後者は分離能が優れており良好に使用できる。またカラム温度についても特に限定する値はないが、室温付近から毎分10℃でないし20℃ずつ昇温するの分析時間短縮が有効である。

(以下余白)

で表わされる単位および、トリアリルシソシアレートおよび/またはトリアリルシソシアレートが含まれる。



(ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは水素以外であり、かつ $R_1 \sim R_4$ は同一でも異なるいてもよい。)

本発明におけるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、本発明の第1で述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物のうち硬化過程において硬化反応に十分参与できなかった成分が抽出されたものである。しかし該クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の組成は、必ずしもその硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の組成と一致するわけ

テルのみの硬化体が、トリクロロエチレン中での煮沸により著しく膨潤し、外観の硬化が正しいのに対し、本発明の硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は同じ処理を施しても膨潤は小さく、外観の硬化も認められなかった。また第2の特徴は、ポリフェニレンエーテルの優れた導電特性(低誘電率、低誘導正接)が損われていないことであり、プリント基板等の材料として有用である。さらに本発明における硬化反応は、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂中のアリル基やプロパルギル基および、トリアリルシソシアレートおよび/またはトリアリルシソシアレート中のアリル基の付加反応によって起こるため、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂の様に縮合反応に起因する水、ガス等の副生成物が生じず、均一でポイドのないフィルム、シート、成形品が得られるという特徴も有する。

次に本発明の第3である硬化性複合材料について説明する。この硬化性複合材料は、本発明の第1として述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂

クロロホルム抽出率 = $\frac{\text{クロロホルム抽出後の重量} - \text{抽出前の重量}}{\text{クロロホルム抽出前の重量}} \times 100(\%)$

クロロホルム抽出率の好ましい値の範囲は0.01重量%以上5重量%以下である。0.01重量%未満の場合は、硬化体が脆くなり好ましくない。逆に5重量%を超えるときは耐薬品性が不十分でありやはり好ましくない。クロロホルムに浸漬させる硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の形状としては、クロロホルムの除去しやすさを考慮してフィルム状または粉末状が最も好ましい。

クロロホルム抽出率の測定は、クロロホルムの代りに重クロロホルムを用いて行うこともできるが、この場合抽出物の重クロロホルム含量はNMRスペクトルを測定することにより、クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の成分およびその構造を知ることが可能である。

本発明にかかわるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物中には、次の一般式(II)

はなく、一般式(II)で表わされるポリフェニレンエーテルとトリアリルシソシアレートおよび/またはトリアリルシソシアレートの比率は問わない。また一般式(II)で表わされるポリフェニレンエーテルの平均置換率についても、本発明の第1に示した(a)成分の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の平均置換率に一致するわけではない。さらに、(a)成分中のQ'で表わされる水素または2官能性フェノール化合物の残基については、抽出中に遊離できてもよく確認できなくとも構わない。これらのクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の構造確認の手段としては、前述の通りNMRスペクトル法が有効であるが、その中でも特に¹H-NMRが有効である。またIRスペクトル法も利用できる。

以上述べた本発明の第2である硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴をまとめると、まず第1は、その優れた耐薬品性である。トリアリルシソシアレートおよび/またはトリアリルシソシアレートを含まないポリフェニレンエー

4秒間熱分解すると、①2-メチルフェノール、②2,6-ジメチルフェノール、③2,4-ジメチルフェノール、④2,4,6-トリメチルフェノール、および⑤トリアリルシソシアレートおよび/またはトリアリルシソシアレートの5種類ないしは6種類の熱分解生成物が生成し、これらの生成物の間には

$$\frac{0.05 \leq (1) + (2) + (3) + (4)}{100 \leq 40}$$

という関係が常に成立する。ここで(1)～(5)はそれぞれ熱分解成分①～⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラフのピーク面積を表わす。上記の熱分解生成物のうち①～④はポリフェニレンエーテルに起因する生成物であり、その生成機構については例えば、Journal of Applied Polymer Science 誌、第22巻、2491頁(1978)に詳細に報告されている。

本発明の第1として説明した硬化性ポリフェニ

すれば本分析を行うにあたっては十分である。不活性ガスとしてはヘリウムまたは窒素がガスクロマトグラフのキャリアーガスとして共通で利用できる。熱分解させる試料の形状としては、再現性を良くする目的で微粉末化することが好ましい。

ガスクロマトグラフの分離カラムとしては、上述の5つないし6つの熱分解生成物が完全に分解できればよく、特に限定されるものではないが、メチルシリコーン系の非極性カラムないしはこれと同程度の非極性を有するカラムが最も良好に使用できる。カラムの形状としては充填カラムであってもキャピラリーカラムであっても良く、特に後者は分離能が優れており良好に使用できる。またカラム温度についても特に限定する値はないが、室温付近から毎分10℃でないし20℃ずつ昇温するの分析時間短縮が有効である。

本分析でガスクロマトグラフの検出器として利用できるのは、熱伝導型検出器(TCD)と水素炎イオン化型検出器(FID)であり、低濃度分解装置(MS)と接続して熱分解GCMSとして

附随成分と基材とからなる複合材料である。本発明に用いられる基材としては、ローピングクロス、クロス、チェッパドマット、サーフエシングマッパストなどの各種ガラス布；セラミック織物、アスベスト、金銀織物およびその混合成もしくは天然の新織織物；ポリビニルアルコール織物、ポリエステル織物、アクリル織物、全芳香族ポリアミド織物などの合成織物から得られる織物または不織布；綿布、麻布、フェルトなどの天然繊維布；カーボン織物布；クサフト紙、コットン紙、紙・ガラス複合紙などの天然セルロース系布などが、それぞれ単独で、あるいは2種以上併せて用いられる。

本発明の第1に示した硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と上記の基材を複合化する方
法としては、樹脂樹脂組成物を前記のハロゲン置換
炭化水素と芳香族炭化水素などのうちから選んだ
単体または混合溶媒に溶解させ、基材に含浸させ
その後硬化する方法とされる。含浸は通常浸漬
(ディッピング)または塗布によって行なわれる。

を95～100重量%、より好ましくは90～20重量%、さらに好ましくは80～30重量%とするのがよい。添加剤が5重量%より少なくなると複合材料の硬化後の寸法安定性や強度が不十分であり、また添加剤が80重量%より多くなると複合材料の電気特性が劣り好ましくない。

以上述べてきた本発明の第3である硬化性複合材料の特徴としては、本発明の第1で述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴がそのままあてはまる。すなわち、その第1の特性は優れた流動性、表面の平滑性、貯蔵時の低い取戻り率、優れた耐熱安定性であり、第2に、貯蔵安定性である。

次に本発明の第４である硬化複合材料について説明する。この硬化複合材料は、本発明の第２として述べた硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とから成る複合材料であり、特に限定するものではないが、本発明の第３の硬化複合材料を加熱する方法により硬化することによって得ることができる。例えば該硬化複合材料を複製することができ、例えば該硬化複合材料を複製

含浸は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの樹脂組成や濃度の異なる複数の溶液を用いて含浸を繰り返し、最終的に希望とする樹脂組成および樹脂含量に調整することも可能である。

本発明の硬化性複合材料に適用した樹脂組成は、本発明の第1の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の第1の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と同様、(a)成分の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂が98~40重量%、(b)成分のトリアリルアミンシタラレートおよび/またはトリアリルシアマレートが2~80重量%の割合であり、前述の開閉部がさらに第3の成分として配合してもよい。開閉部の好ましい量は本発明の第1と同様で、(a)成分と(b)成分の和を基準として0.1~10(重量部)、より好ましくは0.1~5(重量部)である。開閉部の他に目的に応じて前述の充填材や添加物を配合することもできる。

本発明の硬化性複合材料における樹脂と樹脂成分の配合比は特に限定されるものではないが、基材5〜90重量%、より好ましくは10〜80重量%、さらに好ましくは20〜70重量%に対し、樹脂成分

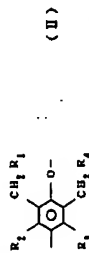
枚を重ね合わせ、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化を行い、所望の厚みの硬化複合材料を得ることができる。数層に限り、本発明の如くとして述べた硬化性ポリリフエニレンエーテル樹脂組成物をフィルム状に成形したものを上述の硬化性複合材料と組み合わせることもよい。また一度複合硬化させた硬化複合材料と硬化性複合材料および／または硬化性ポリリフエニレンエーテル樹脂組成物を組み合わせる新たな層積成の硬化複合材料を得ることも可能である。

模形成と硬化は、通常熱プレス等を用い同時に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよい。すなわち、あらかじめ樹脂成形して得た未硬化あるいは半硬化の複合材料を、熱硬化または別の方法で処理することによって硬化させることができる。成形および硬化は、温度 100~350℃、圧力 0.1~1000kg/cm²、時間 1分~5時間の範囲、より好ましくは、温度 150~300℃、圧力 1~500kg/cm²、時間 1分~3時間の範囲で行えばよい。

本発明の硬化複合材料における基材と樹脂成分の配合比率は特に限定されるものではないが、基材が50～90重量%、より好ましくは10～80重量%、さらに好ましくは20～70重量%に対し、樹脂成分が5～10重量%、より好ましくは90～20重量%、さらに好ましくは80～30重量%とするのがよい。硬化剤が5%より少なくなると硬化複合材料の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が90重量%より多くなると硬化複合材料の電気特性が劣り好ましくなくない。

本発明の硬化被合材料は、本発明の第2として述べた硬化ポリフエニレンエーテル樹脂組成物と基材との被合材料であるので、本発明の第2で説明した被硬化ポリフエニレンエーテル樹脂組成物の特徴をそのまま当てはめることができる。すなわち、本発明の硬化被合材料の樹脂成分は、クロロホルム非抽出性ポリフエニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフエニレンエーテル樹脂とから成る硬化ポリフエニレンエーテル樹脂組成物であり、被硬化ポリフエニレンエーテル

つぽクロロホルム抽出姓ポリフェニレンエーテル
 炭素樹脂組成物の次の一般式(II)で表わされる単位
 および、トリアルイルシアンヌレートおよび／ま
 はたはトリアルシルシアンヌレートを含有ことを特徴と
 している。



(ここで、 R_1, R_2, R_3 および R_4 は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは水素以外であり、かつ $R_1 \sim R_4$ は同一でも異なっている。)

熱分解ガスクロマトグラフによる分析の方法
法やクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル
樹脂組成物の解析手法等については、本邦明の御
2の項で述べた通りである。

以上述べてきた本発明の第4である硬化複合材料の特徴としては、本発明の第2で述べた硬化ポ

樹脂組成物は熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析で、① 2-メチルフェノール、② 2,6-ジメチルフェノール、③ 2,4-ジメチルフェノール、④ 2,4,6-トリメチルフェノール、および⑤トリアリルメイルシシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートが熱分解生成物として生成し、かつこれら①-⑤のピーク面積比が次の不等式を満たし、

(5)

$$\frac{(5)}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times 100 \leq 40$$

(ここで (1), (2), (3), (4) および (5) はそれぞれ熱分解成分①, ②, ③, ④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表わす。)

かつ炭酸化複合材料をクロロホルムにより28度で12時間処理することによって得られるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル増組成物の量が炭酸化ポリフェニレンエーテル増組成物を基準として0.01質量%以上5質量%以下であり、かつ

リフエニレンエーテル系樹脂組成物の特徴がそのままではある。すなわち、その第1の特徴は優れた耐腐蝕性であり、第2の特徴は優れた透明性であり、第3に均一でポイドのない成形品が得られるという点である。これに加えて、本発明の硬化組成物は、280℃の加熱に耐えており、280℃のハンダ浴の上で120秒間加熱を経ても何ら外観の変化は認められなかった。また機械強度と寸法安定性(X-YおよびZ方向)にも優れている。これらの特徴は、特に硬化組成材料がプリンタの基板材料、特に多層板の材料として有効に使用できることを示している。

最後に本発明の第5である環状体について説明する。この環状体は、本発明の第4として上で説明した脱化複合体と金属箔とから成る環状体である。本発明に用いられる金属箔としては、銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、5~200 μm 、より好ましくは5~100 μm の範囲である。

本発明の積層体を得る方法は、特に限定される

ものではないが、例えば本発明第3の硬化性複合材料と金属箔を目的に応じて適当な厚さの被覆層を合わせ、加熱加圧下に各層間を接合せしめると同時に熱硬化を行うことにより得ることができる。この被覆層は、被覆に要り得ることもできる。中間層として用いることもできる。また本発明の第1として述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物をフィルム状に成形したものを上述の硬化性複合材料と組合わせて用いてもよい。さらには、一度被覆硬化させた被覆層どうし、あるいは被覆層と金属箔を上記硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物や硬化性複合材料を介して積層し、新たな層構造の被覆層を得ることも可能である。金属箔の厚さには任意の厚さを用いることもできる。被覆層としては、エポキシ系、アクリル系、フェノール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

被覆成形と硬化は、通常熱プレス等を用いて同時に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよい。すなわち、あらかじめ被覆成形として得た未

硬化あるいは半硬化の被覆層を、熱処理または別の方法で処理することによって硬化させることができる。成形および硬化は、温度 100〜350℃、圧力 0.1〜1000kg/cm²、時間 1分〜5時間の範囲、より好ましくは、温度 150〜300℃、圧力 1〜500 kg/cm²、時間 1分〜3時間の範囲で行えばよい。

本発明の被覆層における基材と樹脂成分の配合比は特に限定されるものではないが、基材 5〜90重量%、より好ましくは 10〜80重量%、さらに好ましくは 20〜70重量%に對し、樹脂成分を 95〜10重量%、より好ましくは 90〜20重量%、さらに好ましくは 80〜20重量%とするのがよい。基材が 5%より少なくなると被覆層の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が 90重量%より多くなると被覆層の電気特性が劣り好ましくない。

本発明の被覆層は、本発明の第4として述べた硬化性複合材料と金属箔とから成る被覆層であるので、その特徴および分析方法は本発明の第4の項で述べた通りである。

エーテル樹脂の代表的な例として、表1に示すようなアリル基置換ポリフェニレンエーテルを合成した。合成法はいずれも同様であるが、代表例として実施例3について説明する。

30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/C が0.37であるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル) (以下PPE-1と略称する。) 350gをテトラヒドロフラン(以下THFと略称する。) 1.0lに溶解させ、n-ブチルチウム(1.5モル/l、ヘキサン溶液) 300 mlを加えて室温で攪拌し、40℃で1時間反応させた。続いてアリルプロマイド30mlを加え、40℃のままさらに30分間攪拌した。最後に水 2.8gとメタノール 2.8gの混合溶液を加え、ポリマーを析出させた。濾過とメタノール洗浄を5回繰り返した。80℃で1時間真空乾燥させ、白色粉末状のアリル基置換PPE-1を得た。¹H-NMRにより求めたアリル基の平均置換率は10%であった。また30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/C は0.81であった。

パーヘキシン25Bを開始剤として用い、キャストリング法によりフィルム状の樹脂組成物を得た。いずれも成膜性に優れ、平滑でたつきのないフィルムが得られた。TMAで求めたガラス転移温度を表1にまとめた。

以上のフィルムは、室温で3ヶ月間放置してもゲル化は起こらず、長期保存性にも優れたものがあった。

硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物
上記の方法で得た樹脂組成物のフィルムを12枚重ね合わせ、真空プレスにより室温から280℃まで加熱圧縮し、280℃で30分間保持後、冷却して厚さ約1mmのシート状硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を得た。いずれの実例についてもフィルムのガラス転移温度が低く流動性に優れていたため、プレス成形は容易であった。得られたシート状硬化物の特性を表2にまとめた。各特性の測定は次に述べる方法により行った。

(以下余白)

(ガスクロマトグラフ)

ヒューレットパッカード 5890A
カラム J & W社 DB-1
0.25mm I.D. x 30m
カラム温度 50℃より10℃/分で昇温
キャリヤーガス He
検出器 FID
ガスクロマトグラフのピークの同定は、市販の試薬を標準として用い、保持時間、質量スペクトルおよびPT-IRスペクトルを比較することにより行った。
フェノール類とTALICの熱分解生成比は次式に従って計算した。
フェノール類とTALICの熱分解生成比 =

$$\frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{(5)} \times 100$$

(式中、(1)は2-メチルフェノールの、(2)は2,6-ジメチルフェノールの、(3)は2,4-ジメチルフェノールの、(4)は2,4,6-トリメチルフェノールの、(5)はフェノールの熱分解生成比)

実施例1、2および4〜7についても、n-ブチルチウムとアリルプロマイドの量を表1のとおり変え、平均置換率の異なるポリフェニレンエーテルを合成した。

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物
表1に示した組成で樹脂組成物を調製した。実施例3を例にとってその方法を説明する。

平均置換率10%のアリル基置換PPE-1 5.4g、トリアリルシリシアメレート (以下TALICと略称する。) 0.6g、開始剤として2,6-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3 (日本油脂精製パーヘキシン25B) 0.18gをトリクロエチレン 120mlに溶解して28℃にてキャストリング法により成形した。このフィルムの厚さは約100μmで、表面の平滑性に優れ、べたつきのないものであった。また、フィルムの一部を幅3mm、長さ20mmに切り出し、熱機械的分析装置(以下TMAと略称する。)で測定したところ、ガラス転移温度は145℃であった。

他の実施例についても同様に、日本油脂精製

1. クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物
シートの一部をヤスリで削って微粉末化し、クロロホルム中に28℃で12時間浸漬して、その前後の量から次式に従って求めた。

$$\frac{\text{クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の重量} - \text{浸漬後の重量}}{\text{クロロホルム抽出前の重量}} \times 100(\%)$$

2. フェノール類とTALICの熱分解生成比
シート状硬化物の微粉末をガスクロマトグラフで分析することにより求めた。熱分解ガスクロマトグラフの測定条件は次の通りである。

(熱分解装置)
日本分析工業 キュリーポイントパイロライザー JNP-3S
オーブン温度 300℃
熱分解条件 550℃、4秒

フェニールの、(5)はTAICのそれぞれビーク面積を表わす。)

3. ガラス転移温度

示差走査熱量計(DSC)により求めた。

4. 耐トリクロロエチレン性

シート状硬化物を約15mm角に切り出し、トリクロロエチレン中で5分間煮沸し、取り出してから5分後の重量増加を次式から求めた。また外面の酸化を肉眼により観察した。

重量増加 =

重量減少の重さ - 溶解前の重さ
× 100(%)

5. 誘電率、誘電正接

1 MHz で測定を行った。

いずれの項実施例についても耐トリクロロエチレン性は良好であり、誘電特性に優れていた。

一方、硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の構造を確認するため以下のような解析を行った。まず炭酸カルシウム硬化体のFT-IR (比較反

- 63 -

と化学シフトが一致した。もう一方のアリル基はTAICのアリル基であった。主要なビークの領域は次の通りである。

1.9 ~ 2.5ppm (PPEのメチル基)

4.5ppm (TAICの-CH₂-CH=CH₂)

4.8 ~ 5.0ppm (PPEの-CH₂-CH=CH₂)

5.2 ~ 5.4ppm (TAICの-CH₂-CH=CH₂)

5.6 ~ 6.0ppm (TAICおよびPPEの-CH₂-CH=CH₂)

8.3 ~ 8.5ppm (PPEのフェニル基)

比較例 1 ~ 3

表1に示したように、比較例1ではPPE-1をそのまま用いて樹脂組成物を調製した。比較例2および3では、PPE-1に実施例3と同じ方法でアリル基を0.05%導入したものを用いた。

実施例1 ~ 7と同じ方法で樹脂組成物の成膜を

- 65 -

- 443 -

表 1 硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物(I)

	Q	硬化性PPEの構造			樹脂組成(重量%)		成膜性	ガラス転移温度(°C)
		置換基	置換率(%)	η_{sp}/C	TAIC	PPE		
実施例1	H-	アリル	0.5	0.59	10	90	O	158
実施例2			5	0.59			O	160
実施例3			10	0.81			O	145
実施例4			18	0.47			O	117
実施例5			28	0.49			O	120
実施例6			58	0.48			O	113
実施例7			78	0.45			O	101
比較例1			0	0.57	20	80	X	160
比較例2			0.05	0.59			X	158
比較例3			0.05	0.59			X	142

- 67 -

表 2 硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物(I)

	硬化温度(°C)	クロロホルム抽出性PPE抽出通過物量(%)	フェニール類とTAICの熱分解生成比	ガラス転移温度(°C)	耐トリクロロエチレン性重量増加率(%)	誘電率(MHz)	誘電正接(MHz)
実施例1	280	3.0	0.18	230	13.7	2.8	1.0×10^{-3}
実施例2	280	1.5	0.20	223	10.4	2.8	1.0×10^{-3}
実施例3	280	1.0	0.19	219	12.8	2.8	1.0×10^{-3}
実施例4	210	1.8	0.22	200	10.7	2.6	1.0×10^{-3}
実施例5	280	1.0	0.23	201	11.9	2.8	1.5×10^{-3}
実施例6	280	1.5	0.14	205	9.7	2.7	2.0×10^{-3}
実施例7	280	1.8	0.10	198	8.4	2.7	2.0×10^{-3}
比較例1	280	2.0	0.25	210	20.8	2.8	1.0×10^{-3}
比較例2	280	2.1	0.27	214	19.4	2.6	1.0×10^{-3}
比較例3	280	2.2	1.7	208	17.3	2.6	1.0×10^{-3}

* O.....外観に変化はなかった。
X.....曇れ、反りが認められた。

- 68 -

- 444 -

流動性に優れていたため、プレス成形は容易であった。また硬化物の耐トリクロロエチレン性、耐燃特性は良好であった。実施例 8~9 ではプレス時の温度が低いにもかかわらず、良好な成形性と耐トリクロロエチレン性を示した。

次に硬化物の構造を確認するために実施例 1~7 と同様 P-T-I-R (拡散反射法) および重クロホルム抽出物の $^1\text{H-NMR}$ を測定した。P-T-I-R の測定からはポリフェニレンエーテルの骨格が確認できた。一方 $^1\text{H-NMR}$ の測定からはほとんどの硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂と同じ構造および TAI C が確認された。

比較例 4~7

比較例 4~7 として、表 3 に示した組成で実施例 8~14 と同じ実験を繰り返した。得られた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の物性を表 4 に示す。比較例 4 および 5 では TAI C の効果は不十分であり、耐トリクロロエチレン性が弱かった。比較例 6 ではクロホルム抽出物が多く、耐トリクロロ

実施例 8~14

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成

PPE-1 を原料として用い実施例 3 と同じ方法で平均重合率 10%、粘度数 η_{sp}/C が 0.45 のアリル基置換 PPE-1 を合成した。

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

表 3 に示したように硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂と TAI C の割合を様々な変え、実施例 1~7 と同じ方法で成膜を行った。開始時には日本油脂製バークエーシン 25B を用いた。いずれもべたつきのない、表面の平滑なフィルムが得られた。またこれらのフィルムは、室温で 3 ヶ月間放置してもこの化は起こらず、長期保存性に優れたものであった。

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

上で調製したフィルムを用い、実施例 1~7 とまったく同様に行った。ただし実施例 8~10 では、硬化条件を 200℃×30 分に変更した。硬化物の物性を表 4 にまとめた。

樹脂組成物のフィルムはガラス転移温度が低く

エチレン性に不足していた。比較例 7 ではべたつきのない取り扱い性に優れたフィルムは得られなかった。

比較例 8

実施例 10 において、プレス条件 320℃、2 時間に変えて熱硬化を行った。得られた硬化物は、クロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物量が 0% であったが、非常に強く実用に耐えるものではなかった。

(以下余白)

表 3 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物 (2)

	硬化性 P P E の構造		樹脂組成 (重量%)		ガラス転移温度 (°C)
	置換基	η_{sp}/C (%)	硬化性 PPE	TAI C 割合	
実施例 8	H-	10	98	2	168
実施例 9			95	5	155
実施例 10			85	15	140
実施例 11			70	30	128
実施例 12			60	40	101
実施例 13			50	50	93
実施例 14			40	60	85
比較例 4			100	0	177
比較例 5			95	1	170
比較例 6			40	20	141
比較例 7			30	70	-*

* 成膜性が悪く測定できなかった。

表 4 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物 (2)

	硬化温度 (%)	クロホルム抽出性 PPE 樹脂組成物量 (%)	フェノール類と TAI C の熱分解生成比	ガラス転移温度 (°C)	耐トリクロロエチレン性重量増加率 (%)	耐燃率 (100%)	ガラス正接
実施例 8	200	4.4	1.1	215	21.2	2.5	1.0×10^{-3}
実施例 9	200	3.8	2.2	215	20.1	2.5	1.0×10^{-3}
実施例 10	200	3.0	8.9	208	11.3	2.6	1.0×10^{-3}
実施例 11	280	1.8	3.5	193	11.1	2.7	1.5×10^{-3}
実施例 12	280	1.5	10.6	197	6.8	2.8	2.0×10^{-3}
実施例 13	280	1.5	19.3	194	8.4	2.9	3.0×10^{-3}
実施例 14	280	1.0	95.2	190	6.3	2.9	3.0×10^{-3}
比較例 4	280	1.7	0	215	26.7	2.5	1.0×10^{-3}
比較例 5	280	0.9	0.03	213	25.3	2.5	1.0×10^{-3}
比較例 6	300	14.4	10.8	180	93.3	2.7	2.0×10^{-3}

* O.....外観に硬化はなかった。
x.....膨れ、反りが認められた。

実施例 15~23

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成

実施例 15~20 では、2,2'-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンの共存下に 2,6-ジメチルフェニロールを酸化重合して得た二官能性ポリフェニレンエーテル (以下 PPE-2 と略称する。) を用い、実施例 1~7 と同じ方法でアリル基の平均置換率が 6% と 13% のポリフェニレンエーテルを合成した。

実施例 21~23 では、3,3',5,5'-テトラメチルピフェニル-4,4'-ジオールを酸化重合して得た二官能性ポリフェニレンエーテルを用い、実施例 1~7 と同じ方法でアリル基の平均置換率が 13% のポリフェニレンエーテルを合成した。

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物
上で合成した硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂とトリアリルシアマレート (以下 TAC と略称する。)、および開始剤として日本油脂製パーヘキシン 23B を用い、表 5 に示した組成で実施例

1~7 と同様に硬化を行った。いずれもべたつきのない、表面の平滑なフィルムが得られた。またこれらのフィルムは、室温で 3 ヶ月間放置してもゲル化は起こらず、長期保存性に優れたものであった。

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

実施例 1~7 とまったく同様に行った。硬化条件は実施例 18~20 が 200℃×30 分、それ以外は 280℃×30 分とした。物性の測定結果を表 6 にまとめ、いずれもプレスの成形性は良好であり、硬化後の耐トリクロロエチレン性と耐電特性も優れた値を示した。

また硬化物の構造を確認するために実施例 1~7 と同様に FT-IR (拡散反射法) および重クロロホルム抽出物の ¹H-NMR を測定した。FT-IR の測定からはポリフェニレンエーテルの骨格が確認できた。一方 ¹H-NMR の測定からはもとの硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂と同一構造および TAC が確認された。

比較例 9, 10

表 5 に示す通り比較例 9 では TAC を用いずに実施例 15~23 と同様の操作を行った。比較例 10 ではアリル基で置換されていない PPE-2 を用いた。結果は、比較例 10 では硬化性が悪く、また表 6 に示した通りどちらも耐トリクロロエチレン性が悪かった。

(以下空白)

表 6 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物 (3)

硬化温度 (°C)	クロロホルム抽出性 PPE樹脂組成物量 (%)	フェニロールと TAC の割合 分解生成比	ガラス転移温度 (°C)	耐トリクロロエチレン性		耐電率 (10 ⁻²)	耐電正接 (10 ⁻²)
				重量増加 (%)	外観		
実施例 15	280	1.1	0.08	205	18.3	○	2.8
実施例 16	280	1.1	0.09	223	13.1	○	2.8
実施例 17	280	0.7	0.14	218	10.7	○	2.8
実施例 18	200	4.2	1.5	201	15.2	○	2.5
実施例 19	200	3.7	5.2	200	12.1	○	2.6
実施例 20	200	2.8	8.4	202	11.4	○	2.6
比較例 9	280	1.8	0	210	29.4	×	2.5
比較例 10	200	2.6	7.3	201	21.2	×	2.6
実施例 21	280	0.8	0.13	220	11.9	○	2.6
実施例 22	280	0.9	3.4	191	8.2	○	2.7
実施例 23	280	1.4	20.1	184	6.3	○	2.9

* ○……外観に硬化はなかった。
×……膨れ、反りが認められた。

表 5 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物 (1)

硬化温度 (°C)	重量増加 (%)	耐トリクロロエチレン性	耐電率 (10 ⁻²)	耐電正接 (10 ⁻²)
実施例 15	280	1.1	0.08	205
実施例 16	280	1.1	0.09	223
実施例 17	280	0.7	0.14	218
実施例 18	200	4.2	1.5	201
実施例 19	200	3.7	5.2	200
実施例 20	200	2.8	8.4	202
比較例 9	280	1.8	0	210
比較例 10	200	2.6	7.3	201
実施例 21	280	0.8	0.13	220
実施例 22	280	0.9	3.4	191
実施例 23	280	1.4	20.1	184

非常に強く実用に耐えるものではなかった。
(以下余白)

特開平 2-208355 (23)

たプロパルギル基の平均置換率は6%であった。
また30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定
した粘数 η_{sp}/C は0.93であった。

実施例25ではPPE-3に実施例3と同じ方法
でアリル基を11%導入した。このアリル基置換
PPE-3 320gをクロロホルム 5.0gに溶解さ
せ、臭素12mlを加えて室温で30分間攪拌した。反
応混合物をメタノール10gに注いでポリマーを析
出させ、濾過、メタノール洗浄を3回繰り返
し、80℃で1時間乾燥させた。得られた白色粉末状の
生成物全量をTHF 8.0gに溶解させ、-15℃に
冷却した。こへ窒素雰囲気下にリチウムジイソ
プロピルアルミドのTHF溶液(1.2モル/g)400ml
を加え、20分間攪拌した。最後にこの反応混合物
をメタノール10gに投じてポリマーを析出させ、
濾過、メタノール洗浄を4回繰り返して、80℃で14
時間真空乾燥させた。得られたポリマーの¹H-
NMRを測定したところ、もとのアリル基はすべ
てプロパルギル基に置換されており、その置換率
は11%であった。30℃、0.5g/dlのクロロホル

実施例24-30

置換性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成

一般式(1)に示した置換性ポリフェニレン
エーテル樹脂の代表的な例として、表7に示すよ
うなプロパルギル基置換ポリフェニレンエーテル
を合成した。合成法の代表例として実施例25と実
施例28について説明する。

実施例25では、30℃、0.5g/dlのクロロホル
ム溶液で測定した粘数 η_{sp}/C が0.90であるポ
リ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)
(以下PPE-3と略称する。)350gをTHF
1.0gに溶解させ、n-ブチルリチウム(1.5モ
ル/g、ヘキサナール溶液)50mlを加えて窒素雰囲気
下、40℃で1時間反応させた。続いてプロパルギ
ルプロマイド 103gを加え、40℃のままさらに20
分攪拌した。最後に水 2.8gとメタノール 2.8g
の混合溶液を加え、ポリマーを析出させた。濾過
とメタノール洗浄を4回繰り返した後、80℃で14
時間真空乾燥させ、白色粉末状のプロパルギル基
置換PPE-3を得た。¹H-NMRにより求め

ム溶液で測定した粘数は0.95であった。
実施例24では実施例25と同じ方法でポリフェニ
レンエーテルを合成した。実施例27-30では実施
例28と同じ方法でポリフェニレンエーテルを合成
した。

置換性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

表7に示すようにプロパルギル基置換ポリ
フェニレンエーテルとTAICおよび開始剤とし
て日本油樹脂製パーヘキシシン25Bを用い、実施例
1-7とまったく同じ方法で成膜を行った。いず
れもべたつきのない表面の平滑なフィルムが得ら
れた。またこれらのフィルムは、室温で3ヶ月間
放置してもゲル化は起こらず、長期保存性に優れ
たものであった。

置換性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

上で調製したフィルムを用い、実施例1-7と
同じ方法でプレスした。硬化条件は実施例28-28
が200℃×1時間、それ以外が200℃×30分とし
た。硬化物の物性測定も実施例1-7と同じ方法
に従った。結果を表8にまとめた。いずれもブレ

スの成形性は良好であり、硬化後の耐トリクロ
ロエチレン性と耐電特性も優れた値を示した。
また硬化物の構造を確認するために実施例1-
7と同様にFT-IR(波数分析法)および重
クロロホルム抽出物の¹H-NMRを測定した。
FT-IRの測定からはポリフェニレンエーテル
の骨格が確認できた。一方¹H-NMRの測定か
らはもとの置換性ポリフェニレンエーテル樹脂と
同じ構造およびTAICが確認された。

比較例11, 12

表7に示した様に、比較例11としてプロパルギ
ル基の平均置換率が0.05%のポリフェニレンエー
テル(実施例25と同じ方法で合成)を用いて実施
例24-30と同じ操作を行った。しかしながらフィ
ルムの成膜性、硬化後の耐トリクロロエチレン性
共に良くなかった。

また比較例12として、実施例27においてプレス
条件を320℃、2時間に替えて熱硬化を行った。
得られた硬化物は、クロロホルム抽出性ポリフェ
ニレンエーテル樹脂組成物量が0%であったが、

表 7 置換性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物 (1)

	Q	置換基	構造		樹脂組成 (質量%)	成膜性	ガラス転移 温度 (°C)
			置換率 (%)	η_{sp}/C			
実施例24			0.5	0.92		○	158
実施例25			6	0.93		○	158
実施例26			11	0.95		○	147
実施例27		プロパルギル	17	0.88	10	○	135
実施例28			26	0.85		○	127
実施例29			45	0.82		○	120
実施例30			80	0.80		○	109
比較例11			0.05	0.91		×	163

表 8 硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物 (4)

硬化温度 (°C)	クロロホルム抽出性 PPE樹脂組成物量 (%)	フェノール型と TACの熱 分解生成比	ガラス転移温度 (°C)	耐トリクロロエチレン性 重量増加率 (%)	誘電率 (MHz)	誘電正接 (MHz)
実施例24	280	2.5	239	12.9	○	2.6×10^{-3}
実施例25	280	1.2	228	11.2	○	2.6×10^{-3}
実施例26	200	3.3	209	10.5	○	2.6×10^{-3}
実施例27	200	2.9	207	11.6	○	2.6×10^{-3}
実施例28	200	2.6	213	11.3	○	2.6×10^{-3}
実施例29	280	1.4	202	9.6	○	2.7×10^{-3}
実施例30	280	1.0	198	10.1	○	2.7×10^{-3}
比較例11	280	1.9	204	21.7	×	2.6×10^{-3}

* ○……外 観 に 変 化 は 無 か っ た。
 ×……形 状、反 り が 認 め ら れ た。

実施例31~36

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成

ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホンの共存下に2,6-ジメチルフェニルを酸化重合して得た二官能性ポリフェニレンエーテル(以下PPE-4と略称する。)を、実施例28と同じ方法でプロパルギル化し、平均置換率16%のポリフェニレンエーテルを得た。

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

表9に示したようにプロパルギル基置換ポリフェニレンエーテルとTACの割合を様々な割合に変え、実施例1~7と同じ方法で成膜を行った。開始剤には日本油樹脂製パーキシン5Bを用いた。いずれもべたつきのない、表面の平滑なフィルムが得られた。またこれらのフィルムは、室温で3ヶ月間放置してもゲル化は起こらず、長期保存性に優れたものであった。

硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

上で調製したフィルムを用い、実施例1~7と同じ方法でプレスした。硬化条件は実施例31~33

が280°C×30分、実施例34~36が200°C×1時間とした。硬化物の物性測定も実施例1~7と同じ方法に従った。結果を表10にまとめた。いずれもプレスの成形性は良好であり、硬化後の耐トリクロロエチレン性と誘電特性も優れた値を示した。また硬化物の構造を確認するために実施例1~7と同様にFT-IR(拡散反射法)および重クロロホルム抽出物の¹H-NMRを測定した。FT-IRの測定からはポリフェニレンエーテルの骨格が確認できた。一方¹H-NMRの測定からはもとの硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂と同じ構造およびTACが確認された。

比較例13~15

比較例13~15として、表9に示した組成で実施例31~33と同じ実験を繰り返した。得られた硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の物性を表10に示す。比較例13ではTACを用いていないために耐トリクロロエチレン性が悪かった。比較例14ではクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が多く、耐トリクロロエチレン性に

不足していた。比較例15ではべたつきのない取り扱い性に優れたフィルムは得られなかった。

(以下余白)

表 9 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物 (5)

硬化温度 (°C)	硬化時間 (分)	硬化後の 重量増加率 (%)	誘電率 (MHz)	誘電正接 (MHz)	ガラス転移温度 (°C)	耐トリクロロエチレン性 重量増加率 (%)	誘電率 (MHz)	誘電正接 (MHz)	ガラス転移温度 (°C)
実施例31	280	12.9	○	2.6	239	12.9	○	2.6	239
実施例32	280	11.2	○	2.6	228	11.2	○	2.6	228
実施例33	200	10.5	○	2.6	209	10.5	○	2.6	209
実施例34	200	11.6	○	2.6	207	11.6	○	2.6	207
実施例35	200	11.3	○	2.6	213	11.3	○	2.6	213
実施例36	280	9.6	○	2.7	202	9.6	○	2.7	202
比較例13	280	10.1	○	2.7	198	10.1	○	2.7	198
比較例14	280	21.7	×	2.6	204	21.7	×	2.6	204

* 成膜性が悪く測定できなかった。

表 10 硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物 (5)

硬化温度 (°C)	クロホルム抽出性 PP E樹脂組成物量 (%)	フェノール類と T A C の 熱 分解生成比	ガラス転移温度 (°C)	耐トリクロロエチレン性 重量増加 (%)	耐電正接 耐電率 (10Hz)		
実施例31	280	1.7	0.08	209	13.8	2.6	1.0×10^{-3}
実施例32	280	1.5	0.21	194	12.9	2.6	1.0×10^{-3}
実施例33	280	1.8	0.17	197	13.5	2.6	1.5×10^{-3}
実施例34	200	3.2	7.2	192	10.7	2.7	2.0×10^{-3}
実施例35	200	3.7	16.9	187	11.4	2.8	2.0×10^{-3}
実施例36	200	3.5	38.2	180	10.8	2.9	5.0×10^{-3}
比較例13	230	0.7	0	198	28.8	2.6	1.0×10^{-3}
比較例14	300	10.4	7.6	176	122.4	2.6	1.0×10^{-3}

* O……外観に硬化は無かった。
 x……割れ、反りが認められた。

実施例37~45

硬化性複合材料

表11に示した如くアリル基置換ポリフェニレンエーテルと基材との複合化を行った。実施例37~41では、それぞれ実施例2~6と同じ硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂を用い同じ樹脂組成で行った。実施例42~45では、それぞれ実施例9, 10, 12, 14と同じ硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂を用い同じ樹脂組成で行った。実施例38を代表例としてその複合化の方法を説明する。

アリル基の平均置換率が10%、粘度数 η_{sp}/C が0.61であるアリル基置換PPE・200g、T A I C 22.2g、開始剤として2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-プロピルパーオキシ)ヘキシン-3(日本油脂製)型バーヘキシジ25B)8.7gをトリクロロエチレン1.0gに溶解させた。この溶液に目付105g/m²のガラスクロスを通液して巻取り、12時間風乾し、さらに80℃で8時間真空乾燥させた。得られた硬化性複合材料のガラスクロスの重量分率は50%であった。この硬化性

1. 耐トリクロロエチレン性
 樹脂を除去した樹脂体、または硬化複合材料を25mm角に切り出し、トリクロロエチレン中で5分間煮沸し、取り出してから5分後の重量増加を次式から求めた。また外観の硬化を目視により観察した。

重量増加 =

$$\frac{\text{煮沸後の重さ} - \text{煮沸前の重さ}}{\text{煮沸前の重さ}} \times 100(\%)$$

煮沸前の重さ

2. 耐電率、耐電正接

1 MHz で測定を行った。

3. ハンダ耐熱性

樹脂を除去した樹脂体、または硬化複合材料を25mm角に切り出し、280℃のハンダ浴中に120秒間浮かべ、外観の硬化を目視により観察した。

4. 鋼板引き剥ぎ強さ

樹脂体から幅25mm、長さ100mmの試験片を切り出し、鋼板面に幅10mmの平行な切り込みを入れた後、面に対して直角になる方向に50mm/分の速さ

表 11 硬化性複合材料 (1)

	硬化性PPEの構造		樹脂組成 (重量%)	硬化性	TAIC	開始剤	種類	重量%	成膜性
	Q	置換率 (%)		PPE					
実施例37	H-	5	7 リル	95	10	3	ガラスクロス	50	O
実施例38		10					ガラスクロス	50	O
実施例39		18					ガラスクロス	50	O
実施例40		29					ガラスクロス	50	O
実施例41		53					ガラスクロス	50	O
実施例42		10		85	15	3	ガラスクロス	30	O
実施例43							ガラスクロス	30	O
実施例44							石英クロス	30	O
実施例45							石英クロス	50	O

表 12 硬化複合材料および硬質体 (1)

実施例	硬化温度 (°C)	銅箔 有	銅箔 無	銅箔 有	銅箔 無	銅箔 有	銅箔 無	銅箔 有	銅箔 無
実施例37	220	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例38	200	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例39	200	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例40	200	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例41	200	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例42	200	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例43	200	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例44	200	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例45	200	有	有	有	有	有	有	有	有

* O……外観に硬化はなかった。

実施例46~49

硬化複合材料

表13に示した組成にて樹脂組成物と基材の硬化を行った。実施例46~49はそれぞれ実施例17、19、22、23と同じ硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂を用いた樹脂組成物で行った。

硬化の方法は先の実施例37~45に述べた方法に従い、実施例46、47では目付48g/㎡のガラスクロスを用い、ポリフェニレンエーテル/トリクロエチレン=200g/1gの溶液に所定量のTACおよび開始剤を添加して用いた。実施例48では目付48g/㎡のガラスクロスを用い、300g/1gの溶液を用いた。実施例49では目付205g/㎡のガラスクロスを用い、200g/1gの溶液を用いて含浸した。

いずれの硬化複合材料も成膜性と貯蔵安定性は良好であった。

硬化複合材料および硬質体

上で得た硬化複合材料を実施例37~48と同じ方法でプレス成形し硬化させた。実施例46では銅

表 13 硬化複合材料 (2)

硬化温度 (°C)	銅箔 有	銅箔 無	銅箔 有	銅箔 無	銅箔 有	銅箔 無	銅箔 有	銅箔 無	銅箔 有	銅箔 無
実施例46	220	有	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例47	200	有	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例48	200	有	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例49	200	有	有	有	有	有	有	有	有	有

表 14 硬化複合材料および硬質体 (2)

硬化温度 (°C)	銅箔 有	銅箔 無	銅箔 有	銅箔 無	銅箔 有	銅箔 無	銅箔 有	銅箔 無	銅箔 有	銅箔 無
実施例46	220	有	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例47	200	有	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例48	200	有	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例49	200	有	有	有	有	有	有	有	有	有

* O……外観に硬化はなかった。

理化性能材料

表15に示した如くプロパルギル基置換ポリフェニレンエーテルと基材との複合化を行った。実施例50～53では、それぞれ実施例25、26、27、28と樹脂に硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂を用い同樹脂組成物で行った。実施例54～57では、それぞれ樹脂組成物32、34、35、36と同じ硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂を用い同じ樹脂組成物で行った。

(以下余白)

● * ○ …… 外股に硬化は無かった。

- 104 -

15 變化性重金屬 (1)

以上の事例例37～57で得た習題体のうち、実情

試料番号	R ¹	R ²	R ³			R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁸	R ¹⁹	R ²⁰	R ²¹	R ²²	R ²³	R ²⁴	R ²⁵	R ²⁶	R ²⁷	R ²⁸	R ²⁹	R ³⁰	R ³¹	R ³²	R ³³	R ³⁴	R ³⁵	R ³⁶	R ³⁷	R ³⁸	R ³⁹	R ⁴⁰	R ⁴¹	R ⁴²	R ⁴³	R ⁴⁴	R ⁴⁵	R ⁴⁶	R ⁴⁷	R ⁴⁸	R ⁴⁹	R ⁵⁰	R ⁵¹	R ⁵²	R ⁵³	R ⁵⁴	R ⁵⁵	R ⁵⁶	R ⁵⁷	R ⁵⁸	R ⁵⁹	R ⁶⁰	R ⁶¹	R ⁶²	R ⁶³	R ⁶⁴	R ⁶⁵	R ⁶⁶	R ⁶⁷	R ⁶⁸	R ⁶⁹	R ⁷⁰	R ⁷¹	R ⁷²	R ⁷³	R ⁷⁴	R ⁷⁵	R ⁷⁶	R ⁷⁷	R ⁷⁸	R ⁷⁹	R ⁸⁰	R ⁸¹	R ⁸²	R ⁸³	R ⁸⁴	R ⁸⁵	R ⁸⁶	R ⁸⁷	R ⁸⁸	R ⁸⁹	R ⁹⁰	R ⁹¹	R ⁹²	R ⁹³	R ⁹⁴	R ⁹⁵	R ⁹⁶	R ⁹⁷	R ⁹⁸	R ⁹⁹	R ¹⁰⁰	R ¹⁰¹	R ¹⁰²	R ¹⁰³	R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵	R ¹⁰⁶	R ¹⁰⁷	R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹	R ¹¹⁰	R ¹¹¹	R ¹¹²	R ¹¹³	R ¹¹⁴	R ¹¹⁵	R ¹¹⁶	R ¹¹⁷	R ¹¹⁸	R ¹¹⁹	R ¹²⁰	R ¹²¹	R ¹²²	R ¹²³	R ¹²⁴	R ¹²⁵	R ¹²⁶	R ¹²⁷	R ¹²⁸	R ¹²⁹	R ¹³⁰	R ¹³¹	R ¹³²	R ¹³³	R ¹³⁴	R ¹³⁵	R ¹³⁶	R ¹³⁷	R ¹³⁸	R ¹³⁹	R ¹⁴⁰	R ¹⁴¹	R ¹⁴²	R ¹⁴³	R ¹⁴⁴	R ¹⁴⁵	R ¹⁴⁶	R ¹⁴⁷	R ¹⁴⁸	R ¹⁴⁹	R ¹⁵⁰	R ¹⁵¹	R ¹⁵²	R ¹⁵³	R ¹⁵⁴	R ¹⁵⁵	R ¹⁵⁶	R ¹⁵⁷	R ¹⁵⁸	R ¹⁵⁹	R ¹⁶⁰	R ¹⁶¹	R ¹⁶²	R ¹⁶³	R ¹⁶⁴	R ¹⁶⁵	R ¹⁶⁶	R ¹⁶⁷	R ¹⁶⁸	R ¹⁶⁹	R ¹⁷⁰	R ¹⁷¹	R ¹⁷²	R ¹⁷³	R ¹⁷⁴	R ¹⁷⁵	R ¹⁷⁶	R ¹⁷⁷	R ¹⁷⁸	R ¹⁷⁹	R ¹⁸⁰	R ¹⁸¹	R ¹⁸²	R ¹⁸³	R ¹⁸⁴	R ¹⁸⁵	R ¹⁸⁶	R ¹⁸⁷	R ¹⁸⁸	R ¹⁸⁹	R ¹⁹⁰	R ¹⁹¹	R ¹⁹²	R ¹⁹³	R ¹⁹⁴	R ¹⁹⁵	R ¹⁹⁶	R ¹⁹⁷	R ¹⁹⁸	R ¹⁹⁹	R ²⁰⁰	R ²⁰¹	R ²⁰²	R ²⁰³	R ²⁰⁴	R ²⁰⁵	R ²⁰⁶	R ²⁰⁷	R ²⁰⁸	R ²⁰⁹	R ²¹⁰	R ²¹¹	R ²¹²	R ²¹³	R ²¹⁴	R ²¹⁵	R ²¹⁶	R ²¹⁷	R ²¹⁸	R ²¹⁹	R ²²⁰	R ²²¹	R ²²²	R ²²³	R ²²⁴	R ²²⁵	R ²²⁶	R ²²⁷	R ²²⁸	R ²²⁹	R ²³⁰	R ²³¹	R ²³²
------	----------------	----------------	----------------	--	--	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

例37, 43, 49, 52, 58の5種類について、引張り強度、曲げ強度、および線膨張係数(X-Y方向とZ方向)を測定した。結果を表1にまとめた。いずれも十分な強度を有し寸法安定性に優れたものであった。

(以下余白)

- 103 -

—457—

105

—458—

	引張り強度 (kg/cm ²)	曲げ強度 (kg/cm ²)	X-Y方向 (cm/cm ²)	Z方向 (-30~+30℃)	X-Y方向 (cm/cm ²)	Z方向 (cm/cm ²)	試験項目	試験温度 (30~200℃)
変形率37	1500	4300	15×10 ⁻⁶	85×10 ⁻⁶	15×10 ⁻⁶	95×10 ⁻⁶		
変形率43	1300	4000	15×10 ⁻⁶	75×10 ⁻⁶	15×10 ⁻⁶	80×10 ⁻⁶		
変形率49	1750	4700	10×10 ⁻⁶	40×10 ⁻⁶	15×10 ⁻⁶	55×10 ⁻⁶		
変形率52	1700	4500	10×10 ⁻⁶	70×10 ⁻⁶	15×10 ⁻⁶	80×10 ⁻⁶		
変形率55	1250	4000	15×10 ⁻⁶	90×10 ⁻⁶	20×10 ⁻⁶	105×10 ⁻⁶		

〔發明の作用および効果〕

本発明の第1である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特長をまとめると、まず第1に、芳香族テトラメチン骨格による成膜性に優れている点である。例えばポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)などの通常広く用いられているポリフェニレンエーテルでは、消光成膜性はほとんど無い。これに対し本発明に用いられるポリフェニレンエーテルの平均的なガラス転移温度は、200℃以上であり、これにより、ガラス転移温度が低い流動性に優れている。次に第2の特長は、耐熱安定性に優れている点であり、溶剤による溶融変性化を受けることなく室温にて3ヶ月間保存可能であった。第3の特長は、ガラス転移温度が低い流動性に優れている点であり、溶剤による溶融変性化を受けることなく室温にて3ヶ月間保存可能であった。

れるため、熱成形が行いやすい点にある。これはトリアルインシヤヌレートおよび／またはトリアルシヤヌレートが可塑剤としての効果を發揮するためであり、組成を適度に変ることによって140～160℃という低いガラス転移温度が実現できた。

本発明の第2である硬化ポリフエニレンエーテル樹脂組成物の特長は、第1に耐薬品性に優れる点である。これはトリアリルイソシアヌレートおよび／またはトリアリルシリアヌレートの効果および／またはプロパルギル基の効果の両方から生ずるものである。第2の効果を欠けるとトリクロロエチレン中で著しい膨潤や外観の変化が認められた。第2の特長はポリフエニレンエーテルの優れた耐熱特性（低熱収縮、低熱変正係）が阻害されていないことである。また、本発明における硬化反応は、硬化剤、または、本発明におけるトリアリルイソシアヌレート樹脂中のアリル基やプロパルギル基の効果および、トリアリルシリアヌレート樹脂中のアリル基の効果の両方から生ずるものである。

アトおよび/またはトリアリルシアヌレート中のアリル基の付加反応によって起こるため、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂の硬化反応に起因する水、ガス等の副生物が生成せず、均一でポイドのないフィルム、シート、成形品が得られるという特長もある。

本発明の第3である酸化性重合材料の特長とし
ては、本発明の第1で述べた酸化性ポリフェニ
レンエーテル樹脂組成物の特長がそのまゝあつては
すなわち、その第1の特長は優れた成膜性、
表面の平滑性、べたつき、強い取り除きの良さ
であり、第2に耐腐蝕性であり、第3に優れた
成形性である。

本発明の第4である硬化複合材料の特長として、本発明の第2で述べた硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特長がそのままではある。すなわち、その第1の特長は優れた耐腐蝕性であり、第2の特長は優れた導電特性であり、第3に、第1で述べた硬質樹脂が得られるという点で、本発明の硬化複合材料は、これに加えて、本発明の硬化複合材料は

- 109 -

の材料として有利に使用できる。これら以外の用途としては、半導体封止材料、衛星放送用アンテナ基材、VLSI用絶縁膜、電子レンジ用材料、耐熱性樹脂などが挙げられる。

旭化成工業株式會社 特許出願人

代理人 井野士 嶺也

- 107 -

- 108 -

- 111 -

—460—

ハンダ耐熱性に優れており、280℃でのハンダ浴の上で120秒間加熱を授けても何ら外観の変化は認められなかった。また機械強度と寸法安定性(X-YおよびZ方向)にも優れていた。

最後に本発明の第5である親層体の特長として、
は、本発明の第2で述べた酸化ポリフェニレン
エーテル樹脂組成物の特長および上記本発明第4
の酸化複合体の特長がそのままではまる。すな
わち、その特長の第1は優れた耐薬品性であり、
第2は優れた耐熱特性であり、第3は均一でボ
イドのない成形品が得られるという点であり、第
4はペンダント耐性、機械強度、寸法安定性が挙げら
れる。これに加えて、本発明の親層体は金属面
の特長にももたれている。

以上述べてきた本発明の特長はいずれも、本発明が低価格薄型プリント基板材料として有利に使用できることを示している。特に、成膜性、成形性、Z方向の寸法安定性に優れるので、フレキシブル基板、射出成形による三次元プリント基板、片面基板、射出成形による三次元プリント基板、片面または片面両面導電層開孔、多層基板用プリントレジスタ等

- 110 -

—459—

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成6年(1994)5月10日

【公開番号】特開平2-208355

【公開日】平成2年(1990)8月17日

【年通号数】公開特許公報2-2084

【出願番号】特願平1-27556

【国際特許分類第5版】

C08L 71/12 L0L 9167-4J

C08F 299/00 4J 7442-4J

C08G 65/48 4J 9167-4J

手続補正(自発)

特許庁長官 藤生 渡 郎 平成5年7月27日

1. 事件の表示 平成1年特許第27556号

2. 発明の名称 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

並びにこれを用いた複合材料および積層体

3. 補正をする者 事件との関係 特許出願人

大昭和産業株式会社

(0003) 旭化成工業株式会社

代表者 号 氏 名 社 名

代理人 郵便番号104

〒104 東京都中央区新富1丁目3番9号

〒104 東京都中央区新富1丁目3番9号

電話 03-3297-3607

FAX 03-3297-3608

井野土(7549) 野 崎 誠 也

補正の件数 明細書の「特許請求の範囲」および

「発明の詳細な説明」の欄

(1) 同第11頁第11行にある「開始剤」を「開始

剤」を」と補正する。

6. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を到底の通り補正する。

(2) 明細書第16頁第11行にある「硬化」を

「硬化性」と補正する。

(3) 同第11頁下から第14行にある「硬化性」を

「硬化」と補正する。

(4) 同第12頁下から第3行にある「次の一般式」

を「前記一般式」と補正する。

(5) 同第13頁第2行にある「硬化性」を「硬化」

と補正する。

(6) 同第14頁第4行にある「複層体」とを「積

層体」と補正する。

(7) 同第15頁第9行にある「Q' (J' - H) 」。J

を「Q' - c' (J' - H) 」。J」と補正する。

(8) 同第16頁第2行にある「配合」を「配合」と

補正する。

(9) 同第16頁第11行~14行にある「エポキシ樹脂

」を削除する。

(10) 同第18頁第11行にある「開始剤」を「開始

剤」を」と補正する。

(11) 同第14頁第1行にある「系」を削除する。

(12) 同第14頁第15行にある「硬化複合体」を「硬

化複合材料」と補正する。

(13) 同第15頁第14行にある「複層成形」としてを

「積層成形」として」と補正する。

(14) 同第15頁第4行にある「硬化複合体」を「硬

化複合材料」と補正する。

(15) 同第15頁の表2の最上欄にある「硬化温度

(%)」を「硬化温度(℃)」と補正する。

(16) 同第15頁の表4の最上欄にある「硬化温度

(%)」を「硬化温度(℃)」と補正する。

(17) 同第15頁第3行~第4行にある「2, 2'-ビス

(4, 4'-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロ

パン」を「2, 2'-ビス(4, 4'-ジメチル-4-ヒドロ

キシフェニル)プロパン」と補正する。

(18) 同第15頁の表6の最上欄にある「硬化温度

(%)」を「硬化温度(℃)」と補正する。

(19) 同第16頁の第11行にある「乾燥させた」を

「真空乾燥させた」と補正する。

(20) 同第15頁の表8の最上欄にある「硬化温度

(%)」を「硬化温度(℃)」と補正する。

(21) 同第15頁の表8の最上欄にある「フェノール

類とTACの熱分解生成比」と補正する。

(22) 同第15頁の表10の最上欄にある「硬化温度

(%)」を「硬化温度(℃)」と補正する。

(23) 同第15頁第11行にある「PPE・100g」を

「PPE・110g」と補正する。

(24) 同第15頁第10行にある「硬化性複合材料およ

び積層体」を「硬化複合材料および積層体」と補

正する。

(25) 同第15頁の表11にある実施例14の基材の重量

%の数値「50」を「18」と補正する。

(26) 同第15頁の表12の最上欄にある「硬化温度

(%)」を「硬化温度(℃)」と補正する。

(27) 同第15頁の表14の最上欄にある「硬化温度

(%)」を「硬化温度(℃)」と補正する。

(28) 同第15頁第11行にある「硬化複合材料」を

「硬化性複合材料」と補正する。

(29) 同第14頁第1行にある「硬化性複合材料お

【別紙】

「特許請求の範囲」

1) (4) 下記一般式(1)から実質的に構成される

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂であって、次

式で定義されるアリアル基および/またはプロパ

ギル基の平均置換率が1.1モル%以上100モル%

以下である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂と

平均置換率=

アリアル基および/または

プロパギル基の全モル数

×100(%)

フェニル基の全モル数

(4) トリアリルイソシアヌレートおよび/また

はトリアリルシアヌレート

とを含有する樹脂組成物であり、(4)と(1)との

和を基準として(4)成分が91~100重量%、(4)成

分が2~10重量%である硬化性ポリフェニレン

エーテル樹脂組成物。

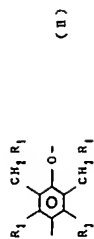
Q' = c' (J' - H) (1)

(式中、mは1または2の整数であり、J' は一

般式

び⑥に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を要す。]

かつ該抽出物をクロロホルムにより11で1時間抽出することによって得られるクロロホルム抽出物をポリフェニレンエーテル樹脂組成物の酸が検出され、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基準として、11抽出率以上重量%以下であり、かつ該クロロホルム抽出物ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が次の一般式(II)で表わされる単位および、トリアリルインシアスレートおよび/またはトリアリルシアスレートを含むことを特徴とする樹脂。



(ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは水素以外であり、かつ $R_1 \sim R_4$ は同一でも異なっていてもよい。)